

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-272756

(43)Date of publication of application : 20.10.1995

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 06-245987

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 12.10.1994

(72)Inventor : SUGANO NAOYUKI

(30)Priority

Priority number : 06 14561

Priority date : 08.02.1994

Priority country : JP

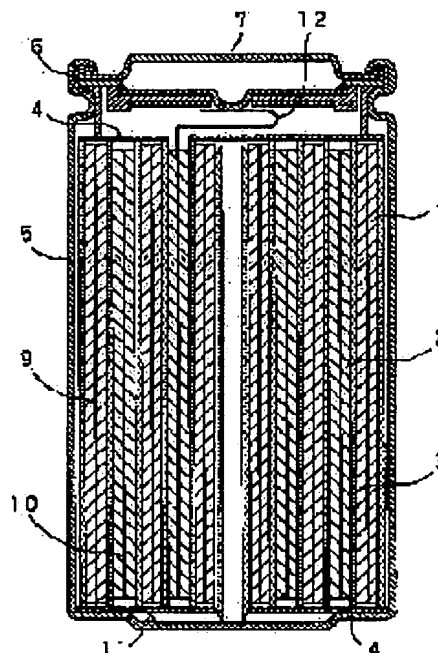
(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve battery performance even under a heavy load condition or even under a low temperature condition by forming a nonaqueous solvent of mixed solvent of annular carbonate, dialkylester compound, etc., so as to improve a storage characteristic and capacity holding factor under a high temperature condition.

CONSTITUTION: A nonaqueous electrolytic secondary battery is constituted of a positive electrode 2 formed of a combined compound of lithium and transition metal, negative electrode 1 formed of carbon material capable of doping/ dedoping lithium and a nonaqueous electrolyte formed by melting an electrolyte in a nonaqueous solvent. A dialkylester compound of constituting a nonaqueous solvent with annular carbonate which is a high dielectric solvent, annular carbonate alkyl substitute annular ester compound and an alkylester compound are added for improving conductivity of the nonaqueous electrolyte. By using

these solvents as a mixed solvent with annular carbonate and combination or the like of dialkylester compound and chain carbonate battery performance can be improved.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3564756

[Date of registration]

18.06.2004

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-272756

(43)公開日 平成7年(1995)10月20日

(51)Int.Cl.⁶

H 0 1 M 10/40

識別記号

A

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 18 頁)

(21)出願番号 特願平6-245987

(22)出願日 平成6年(1994)10月12日

(31)優先権主張番号 特願平6-14561

(32)優先日 平6(1994)2月8日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 菅野 直之

東京都渋谷区渋谷2丁目22番3号 株式会

社ソニー・エナジー・テック内

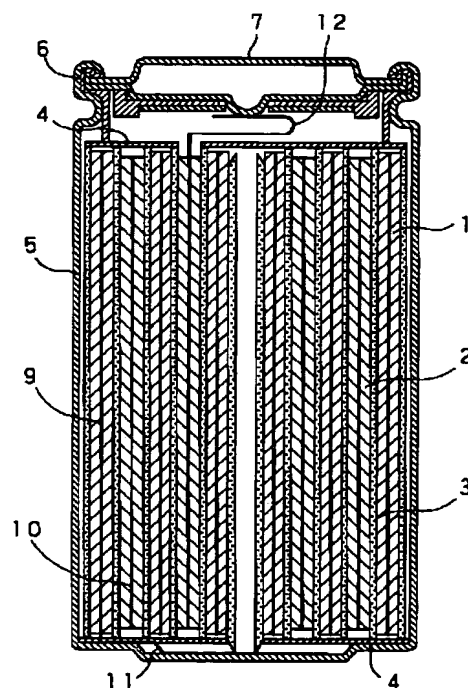
(74)代理人 弁理士 小池 晃 (外2名)

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57)【要約】

【構成】 正極材料としてリチウム遷移金属複合酸化物を用い、負極材料としてリチウムのドーブ・脱ドーブ可能な炭素材料を用い、電解液として非水溶媒に電解質を溶解してなる非水電解液を用いる非水電解液二次電池において、非水溶媒として環状カーボネートとジアルキルエステル化合物及び、鎖状カーボネート、アルキル置換環状エステル化合物又はアルキルエステル化合物より選ばれる少なくとも一種を混合してなる混合溶媒を用いる。

【効果】 高温条件下での保存特性、容量保持率に優れ、使用温度、保存温度を問わず、高エネルギー密度、長サイクル寿命を発揮する非水電解液二次電池が得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極材料としてリチウム遷移金属複合酸化物を用い、負極材料としてリチウムのドーブ・脱ドーブ可能な炭素材料を用い、電解液として非水溶媒に電解質を溶解してなる非水電解液を用いる非水電解液二次電池において、

非水溶媒が、環状カーボネートとジアルキルエステル化合物及び、鎖状カーボネート、アルキル置換環状エステル化合物又はアルキルエステル化合物より選ばれる少なくとも一種を混合してなる混合溶媒であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 2】 ジアルキルエステル化合物は、ジ酢酸エステル化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 3】 非水溶媒は、環状カーボネートとジアルキルエステル化合物及びアルキル置換環状エステル化合物を混合してなる混合溶媒であり、環状カーボネートが 30～60 容量%、ジアルキルエステル化合物が 10～30 容量%、アルキル置換環状エステル化合物が 20～40 容量%なる混合率であることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 4】 非水溶媒は、環状カーボネートとジアルキルエステル化合物及び鎖状カーボネートを混合してなる混合溶媒であり、環状カーボネートが 30～60 容量%、アルキルエステル化合物が 10～30 容量%、鎖状カーボネートが 20～40 容量%なる混合率であることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 5】 ジアルキルエステル化合物がジ酢酸エチレングリコールであり、鎖状カーボネートがジメチルカーボネートであることを特徴とする請求項 4 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 6】 電解液の電解質が LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、または LiCF_3CO_2 のいずれかであることを特徴とする請求項 5 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 7】 非水溶媒は、環状カーボネートとジアルキルエステル化合物及びアルキルエステル化合物を混合してなる混合溶媒であり、環状カーボネートが 30～60 容量%、ジアルキルエステル化合物が 10～30 容量%、アルキルエステル化合物が 20～40 容量%なる混合率であることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は非水電解液二次電池に関し、特に非水溶媒の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、ビデオカメラや小型オーディオ機器、セルラーフォン、マイクロコンピュータ等のポータブル電子機器が次々に出現し、その小型・軽量化が図られる中、それらの電源となる二次電池に対しても容量を

大きく維持したまま小型・軽量化が図れるように高エネルギー密度であることが強く要望されている。

【0003】 現在使用されている二次電池のほとんどは、アルカリ電解液を用いた $\text{Ni}-\text{Cd}$ 電池である。しかし、この電池は、電圧が低く、エネルギー密度を向上させるのが困難であり、しかも環境保全の観点からも問題がある。

【0004】 そこで、この $\text{Ni}-\text{Cd}$ 電池に代わるクリーンでエネルギー密度の高い二次電池の開発が進められ、そのような二次電池として負極活物質としてリチウムを用い、電解液として有機溶媒に電解質を溶解してなる非水電解液を用いた非水電解液電池が注目されている。この非水電解液電池は、自己放電が少なく、作動電圧が高く、保存性能が優れる等の特長を有しており、一次電池仕様では時計、カメラや種々のメモリーバックアップ用の電源として広く利用されている。

【0005】 このような非水電解液電池を、二次電池仕様とする場合、正極材料には MnO_2 、 TiS_2 、 MoO_3 、 MoS_2 、 V_2O_5 、 WO_3 、 $\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_2$ 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFeO_2 等を用いるが、負極を一次電池仕様と同様に金属リチウムそのもので構成すると、充放電サイクルを繰り返したときに負極から金属リチウムがデンドライト状に結晶成長して正極に接触し、この結果、内部短絡が生じる可能性がある。したがって、リチウム金属そのもので負極を構成するのは無理があり、二次電池仕様化の成否はいかに良好なサイクル性能を示すリチウム負極を獲得するかにかかっていると言える。

【0006】 そこで、金属リチウムを合金化したリチウム合金やリチウム吸蔵物質で負極を構成する等の各種試みがなされ、現在のところでは $\text{Li}-\text{CIC}$ ($\text{Li}-\text{Carbon Intercalation Compound}$) が負極材料として最も有望視されている。

【0007】 $\text{Li}-\text{CIC}$ とは、ある種の炭素材料にリチウムをインターカーションした、いわゆるカーボン-リチウム層間化合物であり、これによって構成された負極はリチウム塩を含む有機電解液中で電気化学的にリチウムイオンが脱ドーブ・ドーブされ、それに伴って可逆的な酸化還元反応を引き起こす。この酸化還元電位は、約 0.02～1.0V ($\text{vs Li}^+/\text{Li}$) の範囲であり、適当な正極と組み合わせることでエネルギー密度の高い非水電解液二次電池を実現する。

【0008】 正極材料としては、 Li_xMO_2 (但し、 M は Co 、 Ni 、 Mn 、 Fe より選ばれる少なくとも一種である) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物の一種単独あるいは複数種を混合した混合物が適当である。このリチウム遷移金属複合酸化物と炭素材料よりなる負極を組み合わせた非水電解液二次電池は、作動電圧が高く、高いエネルギー密度が得られ、なおかつ 1000 サイクル以上の長サイクル寿命を有し、金属リチウムやリ

チウム合金を用いる非水電解液二次電池に比べて格段に優れている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】ところで、負極材料として炭素材料を、正極材料としてリチウム遷移金属複合酸化物を用いる場合、非水溶媒としては高誘電率溶媒である炭酸プロピレン（PC）と低粘度溶媒である1, 2-ジメトキシエタン（DME）の混合溶媒が用いられ、この混合溶媒に電解質としてLiPF₆を溶解することで非水電解液を調製する。この非水電解液を用いると、3.6Vと非常に高い平均放電電圧が得られ、しかも単3乾電池サイズで180~200Wh/l以上の高いエネルギー密度を示す。また、100%の放電深度でも、常温であれば1000サイクル以上のサイクル寿命が得られる。

【0010】ところが、この炭酸プロピレン（PC）と1, 2-ジメトキシエタン（DME）の混合溶媒を用いる電池では、上述の如く常温であれば長いサイクル寿命が得られるものの、45℃以上の高温条件下では充放電サイクルの進行に伴って急速な容量低下を来す。例えば45℃条件下では常温条件下の1/10程度のサイクル寿命しか得られない。

【0011】そこで、高温条件下でのサイクル寿命を向上させるために、DMEの代わりに鎖状カーボネート化合物を低粘度溶媒に用いることが提案されている。このPCと鎖状カーボネート化合物の混合溶媒を非水溶媒に用いる電池では、45℃条件下においても比較的良好な充放電サイクル寿命が得られる。

【0012】しかし、この電池はさらに60℃以上の高温条件下、とりわけ80℃以上の高温条件下で充放電を行ったり保存したりすると容量が大きく低下してしまう。この容量低下は、電解質として特にLiPF₆を用いる場合に著しく、LiPF₆が高温条件下で不安定化することが原因しているものと考えられる。

【0013】このため、電解質を安定化するために種々の添加剤を加える等の工夫も行われているが、添加剤を添加すると、これによって電池性能が大きく影響を受け妥当な手法であるとは言えない。

【0014】また、電解質側を安定なものに変えることも考えられている。電解質としては、LiPF₆の他にLiAsF₆、LiClO₄、LiBF₄、LiCF₃CO₂、LiCF₃SO₃が挙げられるが、このうちLiAsF₆は安全性の点から、LiClO₄は安定性の点から問題があり、実用的な使用が可能な電解質としては、LiBF₄、LiCF₃CO₂、LiCF₃SO₃に自ずと選択枝が限られる。

【0015】しかし、このLiBF₄、LiCF₃CO₂、LiCF₃SO₃を電解質に用いると、LiPF₆を用いる場合に比べて、高温条件下使用あるいは保存による容量低下は抑えられるものの、電解液の電導度の方

は低くなる傾向がある。

【0016】例えば、炭酸プロピレンとジアルキルカーボネートの混合溶媒にLiBF₄を溶解させた電解液は、電導度が低く、これを用いた電池に重負荷条件あるいは低温条件で放電を行うと電池性能の低下が確認される。

【0017】また、炭酸プロピレンとγ-ブチロラクトンの混合溶媒にLiBF₄を溶解させた電解液においても、前述の炭酸プロピレンとジアルキルカーボネートの混合溶媒にLiBF₄を溶解させた電解液に比べれば、幾分高い電導度が得られるものの不十分であり、やはり重負荷条件あるいは低温条件下での電池性能の低下は免れない。

【0018】このように電池の高温条件下での保存特性、容量維持率を向上させるには高温側で安定性の高いLiBF₄、LiCF₃CO₂、LiCF₃SO₃を電解質に用いることが望ましいが、それには電導度を高めるための非水溶媒系の検討が必要である。

【0019】そこで、本発明はこのような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、高温条件下での保存特性、容量保持率に優れるとともに、重負荷条件あるいは低温条件においても良好な電池性能を発揮する非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0020】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために、本発明の非水電解液二次電池は、正極材料としてリチウム遷移金属複合酸化物を用い、負極材料としてリチウムのドーブ・脱ドーブ可能な炭素材料を用い、電解液として非水溶媒に電解質を溶解してなる非水電解液を用いる非水電解液二次電池において、非水溶媒が、環状カーボネートとジアルキルエステル化合物及び、鎖状カーボネート、アルキル置換環状エステル化合物又はアルキルエステル化合物から選ばれる少なくとも一種を混合してなる混合溶媒であることを特徴とするものである。

【0021】また、ジアルキルエステル化合物は、ジ酢酸エステル化合物であることを特徴とするものである。

【0022】さらに、非水溶媒は、環状カーボネートとジアルキルエステル化合物及びアルキル置換環状エステル化合物を混合してなる混合溶媒であり、環状カーボネートが30~60容量%、ジアルキルエステル化合物が10~30容量%、アルキル置換環状エステル化合物が20~40容量%なる混合率であることを特徴とするものである。

【0023】さらに、非水溶媒は、環状カーボネートとジアルキルエステル化合物及び鎖状カーボネートを混合してなる混合溶媒であり、環状カーボネートが30~60容量%、アルキルエステル化合物が10~30容量%、鎖状カーボネートが20~40容量%なる混合率であることを特徴とするものである。

【0024】さらに、ジアルキルエステル化合物がジ酢

酸エチレングリコールであり、鎖状カーボネートがジメチルカーボネートであることを特徴とするものである。

【0025】さらに、電解液の電解質が LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 または LiCF_3CO_2 のいずれかであることを特徴とするものである。

【0026】さらに、非水溶媒は、環状カーボネートとジアルキルエステル化合物及びアルキルエステル化合物を混合してなる混合溶媒であり、環状カーボネートが30～60容量%、ジアルキルエステル化合物が10～30容量%、アルキルエステル化合物が20～40容量% 10 なる混合率であることを特徴とするものである。

【0027】本発明は、リチウムと遷移金属との複合酸化物よりなる正極と、リチウムをドーブ・脱ドーブ可能な炭素材料よりなる負極と、非水溶媒に電解質を溶解してなる非水電解液を有してなる、非水電解液二次電池に適用される。

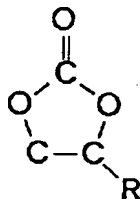
【0028】本発明では、このような非水電解液二次電池の、高温条件下での保存特性、容量保持率の向上を図るとともに重負荷条件あるいは低温条件下での電池性能の改善を目的として、非水溶媒として環状カーボネートと 20 ジアルキルエステル化合物及び、鎖状カーボネート、アルキル置換環状エステル化合物又はアルキルエステル化合物から選ばれた少なくとも一種を混合してなる混合溶媒を用いることとする。この混合溶媒を用いる電解液では、高温条件下で充放電あるいは保存したときに電解質の不安定化が抑えられ、これが起因する容量低下が抑えられる。したがって、例えば LiPF_6 のように比較的安定性が低い電解質を用いた場合でも、高温条件下で充放電あるいは保存した後に高容量が維持できる。

【0029】また、この混合溶媒中では、電解質が高い 30 電導度を発揮でき、例えば LiBF_4 のように安定性は高いが比較的電導度の低い電解質を用いた場合でも十分な電池性能が得られる。したがって、電池性能と高温条件下での保存特性、容量保持率の両立が可能となる。

【0030】ここで、非水溶媒に混合される環状カーボネートは、化1の一般式で示されるものであり、例えば R に H 、 CH_3 、 C_2H_5 が導入されたエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等が挙げられる。これら環状カーボネートは、いずれも高い誘電率を有している。

【0031】

【化1】



【0032】この高誘電率溶媒である環状カーボネートとともに非水溶媒を構成するジアルキルエステル化合物 50

及び鎖状カーボネート、アルキル置換環状エステル化合物、アルキルエステル化合物は、非水電解液の電導度を高めるとともに、高温条件下での保存特性、容量保持率等を改善するために添加されるものであり、以下に示すものが挙げられる。

【0033】まず、ジアルキルエステル化合物としては、シュウ酸ジメチル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジプロピル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジプロピル、メチルエチルマロネート、メチルプロピルマロネート、コハク酸ジメチル、コハク酸ジエチル、コハク酸ジプロピル、コハク酸メチルエチル、グルタル酸ジメチル、グルタル酸ジエチル、アジピン酸ジメチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸-2-エチルヘキシル、ピメル酸ジメチル、ピメル酸ジエチル、セバシン酸ジメチル、セバシン酸ジエチル等が挙げられる。このうちマロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、コハク酸ジメチル、コハク酸ジエチル、グルタル酸ジメチル、グルタル酸ジエチル、アジピン酸ジメチル、アジピン酸ジエチル、ピメル酸ジメチル、ピメル酸ジエチル、セバシン酸ジメチル、セバシン酸ジエチルは、溶液粘度が低く、低温における溶液性能に優れている。

【0034】この他、ジアルキルエステル化合物としては、ジ酢酸メチレングリコール、ジ酢酸エチレングリコール、ジ酢酸プロピレングリコール、ジ酢酸ブチレングリコール等や、ジ酢酸ジエチレングリコール、ジ酢酸トリエチレングリコール、ジ酢酸ジプロピレングリコール、ジ酢酸トリプロピレングリコール等のジ酢酸エステル化合物のようなグリコールエステル化合物も使用できる。この中ではジ酢酸メチレングリコール、ジ酢酸エチレングリコールが好ましい。

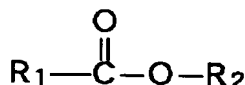
【0035】これらジ酢酸エステル化合物は、エチレングリコールもしくはプロピレングリコールと酢酸という極めて一般的な原料で合成できる。このため、他のジアルキルエステル化合物、例えばシュウ酸ジメチルやシュウ酸ジエチル、コハク酸ジメチル、コハク酸ジエチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル等に比べて安価に入手できる。また、ジ酢酸エステル化合物は、他のジアルキルエステル化合物と比べて、粘度が低く、高い沸点を有し、凝固点も比較的低い。このような特性からも非水電解液二次電池用の非水溶媒として適していると言える。なお、現在の工業的な製造においてはエチレングリコールのタイプのジ酢酸エステル化合物が主となっているが、今後、ジ酢酸プロピレングリコール、ジ酢酸ブチレングリコールのようなプロピレングリコールやブタンジオールを原料とするジ酢酸エステル化合物の使用も期待できると考えられる。

【0036】なお、アルキルエステル化合物であっても、トリ酢酸グリセリンやトリプロピオン酸グリセリン等のトリアリルエステル化合物は、粘度が高く、電解液の非水溶媒として不適当である。

【0037】また、アルキルエステル化合物は、化2の一般式で表されるものであり、例えば、 R_1 、 R_2 に C_1H_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 が導入された酢酸ブチル、酢酸ペンチル、酢酸-2-エチルヘキシル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸-2-エチルヘキシル、酪酸エチル、酪酸プロピル、酪酸ブチル、酪酸-2-エチルヘキシル等が挙げられる。

【0038】

【化2】

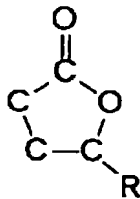


【0039】鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート等のジアルキルカーボネート等が挙げられ、特にジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、とりわけジメチルカーボネートが好ましい。

【0040】アルキル置換環状エステル化合物は、化3の一般式で示されるものであり、例えばRに C_1H_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 が導入されたγ-バレロラクトン、γ-カプロラクトン、δ-ヘキサノラクトン、δ-オクタノラクトン等が使用できる。溶液粘度や低温における溶液性能を考慮すると、γ-バレロラクトン、γ-カプロラクトンが好ましい。

【0041】

【化3】



【0042】これら溶媒は、環状カーボネートとジアルキルエステル化合物及び鎖状カーボネートの組み合わせ、又は環状カーボネートとジアルキルエステル化合物及びアルキル置換環状エステル化合物の組み合わせ、あるいは環状カーボネートとジアルキルエステル化合物及びアルキルエステル化合物の組み合わせで電池の非水溶媒として用いられる。

【0043】ここで、いずれの組み合わせの場合にも、環状カーボネートは30～60容量%、ジアルキルエステル化合物は10～30容量%の混合率で混合することが好ましい。

【0044】環状カーボネートの上記混合率は、環状カーボネートによる誘電率の確保と他の溶媒による特性改善効果の兼ね合いから設定されたものである。すなわち、環状カーボネートの混合率が30容量%未満である

場合には、非水電解液の誘電率を十分に高めることができない。60容量%を超えると、電導度、高温環境下での特性を改善するために添加する他の溶媒の割合が小さくなることから、これら溶媒の効果を十分に得ることができない。

【0045】ジアルキルエステル化合物は、主に電解液の電導度の向上のために混合されるものである。このジアルキルエステル化合物の混合率が10容量%未満の場合には、この効果を十分に得ることができず、充放電特性が不十分であったり、重負荷放電や高温保存に際して放電容量の低下を来す。

【0046】環状カーボネートとアルキルエステル化合物は、上述の如く鎖状カーボネート、アルキル置換環状エステル化合物又はアルキルエステル化合物から選ばれる少なくとも一種と組み合わせ用いられる。これら化合物もまた電導度を向上させ、さらには高温条件下での保存特性、容量保持率の改善を目的として添加されるものであり、いずれも20～40容量%なる割合で混合することが好ましい。

【0047】鎖状カーボネート、アルキル置換環状エステル化合物又はアルキルエステル化合物の混合率が上記範囲を下回る場合には、電導度、高温条件下での保存特性、容量保持率を十分に改善することができない。アルキル置換環状エステルの混合率が上記範囲を上回る場合には、電解液の粘度が高くなり、重負荷放電条件で電池容量が不足する。アルキルエステル化合物の混合率が上記範囲を上回ると、電池を高い電圧状態で高温条件下に曝した場合に電池性能、特に電池容量が低下する。

【0048】以上のように環状カーボネートとジアルキルエステル及び、鎖状カーボネート、アルキル置換環状エステル化合物又はアルキルエステル化合物より選ばれる少なくとも一種を適正量で混合した混合溶媒を用いると、高温条件下において電解質が安定に存在でき、しかも電導度の高い電解液が得られる。なお、非水溶媒としては、環状カーボネート、ジ酢酸エステル化合物、ジメチルカーボネートの組み合わせの混合溶媒が好適である。

【0049】これら非水溶媒に溶解する電解質としては、高温で比較的安定に存在できることから $LiAsF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiCF_3CO_2$ 、 $LiCF_3SO_3$ が適当であり、特に $LiBF_4$ 、 $LiCF_3CO_2$ 、 $LiCF_3SO_3$ が安全性、安定性に優れ実用電池を設計する上で有用である。電解質には $LiPF_6$ も使用可能であるが、安定性が低いことから温度が60℃を超えるような機器に組み込む電池には使用を避ける方が望ましい。なお、電解質の電解液中の濃度は0.5～1.5 mol/dm³、好ましくは0.7～1.2 mol/dm³が良い。

【0050】以上のような非水溶媒を用いる非水電解液二次電池において、負極を構成する炭素材料としては、

通常、この種の電池に用いられるものがいずれも使用できる。例えば、ポリアセチレン、ポリピロール等の導電性ポリマー、あるいはコークス、ポリマー炭、カーボン・ファイバー等の他、単位体積当りのエネルギー密度が大きい点から、熱分解炭素類、コークス類（石油コークス、ピッチコークス、石炭コークス等）、カーボンブラック（アセチレンブラック等）、ガラス状炭素、有機高分子材料焼成体（有機高分子材料を500℃以上の適当な温度で不活性ガス気流中、あるいは真空中で焼成したもの）、炭素繊維等が好ましい。

【0051】一方、正極を構成する材料としては、Li、MO₂（但し、MはCo、Ni、Mnの少なくとも一種である）で表されるリチウム遷移金属複合酸化物、すなわちLiCoO₂、LiNiO₂、LiNi_{1-x}Co_xO₂、Li_{1-x}MnO₂、LiMnO₂等が一種単独あるいは複数種を混合して用いられる。

【0052】

【作用】正極材料としてリチウムと遷移金属との複合酸化物を用い、負極材料としてリチウムをドーブ・脱ドーブ可能な炭素材料を用い、電解液として非水溶媒に電解質を溶解してなる非水電解液を用いる非水電解液二次電池において、非水溶媒として、環状カーボネートとジアルキルエステル化合物及び、アルキル置換環状エステル化合物、鎖状カーボネート又はアルキルエステル化合物から選ばれる少なくとも一種の混合溶媒を用いると、電解液の電導度が高まって重負荷放電条件下あるいは低温放電条件下における充放電サイクル性能が向上する。また、高温条件下において電解質の安定性が改善され、60℃以上の高温条件下で充放電あるいは保存したときに生じる容量低下が抑えられる。

【0053】まず、電解液の電導度が高まるのは、環状カーボネートのアルキル鎖が、アルキル置換環状エステルやアルキルエステルと混合されることにより動き易い状態になり、これにより電解質の解離や電解質イオンの移動がスムーズになるからと考えられる。また、ジアルキルエステルのエステル結合に、電解質イオンが近接してイオン会合体が形成され、このことが電導度の向上に有利に作用するからと推測される。

【0054】特に、ジアルキルカーボネートのなかで最も分子形状の小さいジメチルカーボネートを用いると、例えば電解質がLiBF₄である場合にも、高い電導度を得られ、重負荷放電条件や低温放電条件で生じる容量低下が抑えられるようになる。これは、分子形状の小さいジメチルカーボネートは、環状カーボネートと、2つのエステル結合によって比較的自由度のあるジアルキルエステル（例えば、ジ酢酸エステル）とともに、4面体の分子構造をとっているものと推測されるBF₄⁻イオンに対して溶媒和するのに、適した大きさであるからと考えられる。

【0055】また、高温条件下での保存特性、容量保持

率が改善されるのは以下の理由によるものと考えられる。

【0056】すなわち、従来の非水電解液二次電池において、高温条件下での電解質の不安定化は、電池電圧が4V以上の高い電圧状態で保持されることと、ジメトキシエタン等の溶媒が沸騰したときの蒸気圧によって電池内部圧力が上昇することで促進されるものと考えられる。

【0057】一方、環状カーボネートとジアルキルエステル化合物及び、鎖状カーボネート、アルキル置換環状エステル化合物又はアルキルエステル化合物よりなる混合溶媒は、沸点が高いことから、60℃程度の温度では沸騰せず蒸気圧を生じない。特に、アルキルエステル化合物としてジ酢酸エチレングリコールを用いると、このジ酢酸エチレングリコールは、高い沸点を有することから蒸気圧の上昇を効果的に抑える。

【0058】また、環状カーボネート、アルキル置換環状エステル化合物はいずれも環状化合物であることから4V以上の高い電圧状態でも比較的安定である。

【0059】したがって、このような混合溶媒を非水溶媒に使用する電池では、高温条件下においても電解質が不安定化せず、優れた保存特性、容量保持率を発揮する。

【0060】さらに、この混合溶媒は、引火温度が高く、安全性確保の点でも有利である。とりわけ、ジ酢酸エチレングリコールのようなジ酢酸エステルは引火温度を高め、電池に大きな安全性を付与できる。

【0061】

【実施例】本発明の好適な実施例について実験結果に基づいて説明する。

【0062】実施例1

本実施例では、図1に示す構成の非水電解液二次電池を以下のようにして作成した。

【0063】まず、負極1を次のようにして作製した。

【0064】出発原料として石油ピッチを用い、これを酸素を含む官能基を10～20%導入（いわゆる酸素架橋）した後、不活性ガス気流中、温度1000℃で熱処理してガラス状炭素に近い性質を持った炭素材料を得た。この材料についてX線解析測定を行った結果、（002）面の面間隔は3.76オングストロームであった。この材料を粉碎し、平均粒子径20μmの炭素材料粉末とした。

【0065】このようにして得た炭素材料粉末を負極活物質とし、これの90重量部と結着剤としてポリフッ化ビニリデン（PVDF）10重量部を混合し、負極合剤を調製した。そして、この負極合剤を分散溶剤としてN-メチル-2-ピロリドンに分散させ、負極合剤スラリーとした。

【0066】負極集電体9となる厚さ10μmの帯状の銅箔の両面に、この負極合剤スラリーを均一に塗布し、

乾燥させた後、ロールプレス機で圧縮成形することで帯状負極1を作製した。

【0067】次に正極2を以下のようにして作製した。

【0068】炭素リチウム0.5モルと炭酸コバルト1モルを混合し、空气中、温度900℃で5時間焼成してLiCoO₂を得た。

【0069】このLiCoO₂91重量部を、導電剤としてグラファイト6重量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデン3重量部と混合し、正極合剤を調製した。そして、この正極合剤を分散溶剤としてN-メチル-2-ピロリドンに分散させ、正極合剤スラリーとした。正極集電体10となる厚さ20μmの帯状アルミニウム箔の両面に、この正極合剤スラリーを均一に塗布し、乾燥させた後、ロールプレス機で圧縮成形することで帯状正極2を作成した。

【0070】以上のようにして作製された帯状負極1と帯状正極2を、厚さ25μmの微孔性ポリプロピレンフィルムより成るセパレータ3を介して、負極1、セパレータ3、正極2、セパレータ3の順序に積層してから、この積層体を渦巻き状に多数回巻回することによって、図1に示すような渦巻式電極素子を作製した。

【0071】この渦巻式電極素子を、ニッケルメッキを*

*施した鉄製容器5に收容し、該渦巻式電極素子上下両面に絶縁板4を配置した。そして、アルミニウム製正極リード12を正極集電体10から導出して電池蓋7に、ニッケル製負極リード11を負極集電体9から導出して電池缶5に溶接した。

【0072】次に、この電池缶5の中に炭酸プロピレン(PC)50容量%と炭酸ジエチル(DEC)30容量%及びジ酢酸エチレングリコール(DAcE)20容量%を混合した溶媒中にLiBF₄を1モル/1なる割合で溶解させた電解液を注入した。

【0073】そして、アスファルトを塗布した絶縁封口ガスケット6を介して電池缶5をかしめることで電池蓋7を固定し、直径18mm、高さ65mmの円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0074】実施例2～実施例19

電解液として、表1および表2に示す組成の非水溶媒にLiBF₄が1mol/1なる濃度で溶解されたものを用いること以外は実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0075】

【表1】

	非水溶媒	電解質
実施例1	PC50容量%, DEC30容量%, DAcE20容量%	LiBF ₄ 1mol/l
実施例2	PC50容量%, DEC40容量%, DAcE10容量%	LiBF ₄ 1mol/l
実施例3	PC40容量%, DEC30容量%, DAcE30容量%	LiBF ₄ 1mol/l
実施例4	PC50容量%, DEC30容量%, コハク酸ジエチル20容量%	LiBF ₄ 1mol/l
実施例5	PC50容量%, DMC30容量%, DAcE20容量%	LiBF ₄ 1mol/l
実施例6	PC50容量%, DMC40容量%, DAcE10容量%	LiBF ₄ 1mol/l
実施例7	PC50容量%, DMC20容量%, DAcE30容量%	LiBF ₄ 1mol/l
実施例8	PC60容量%, DMC30容量%, DAcE10容量%	LiBF ₄ 1mol/l
実施例9	PC60容量%, DMC20容量%, DAcE20容量%	LiBF ₄ 1mol/l
実施例10	PC40容量%, DMC40容量%, DAcE20容量%	LiBF ₄ 1mol/l
実施例11	PC30容量%, DMC40容量%, DAcE30容量%	LiBF ₄ 1mol/l

【0076】

【表2】

	13 非水溶媒	14 電解質
実施例12	PC50容量%, γ -VL30容量%, DAcE20容量%	LiBF ₄ 1mol/l
実施例13	PC50容量%, γ -VL30容量%, コハク酸ジエチル20容量%	LiBF ₄ 1mol/l
実施例14	PC50容量%, γ -VL30容量%, マロン酸ジエチル20容量%	LiBF ₄ 1mol/l
実施例15	PC50容量%, γ -VL30容量%, ビルビン酸ジエチル20容量%	LiBF ₄ 1mol/l
実施例16	PC40容量%, γ -CapL40容量%, DAcE20容量%	LiBF ₄ 1mol/l
実施例17	PC40容量%, γ -CapL30容量%, コハク酸ジエチル20容量%	LiBF ₄ 1mol/l
実施例18	PC50容量%, γ -BL30容量%, コハク酸ジエチル20容量%	LiBF ₄ 1mol/l
実施例19	PC50容量%, 酪酸ブチル30容量%, DAcE20容量%	LiBF ₄ 1mol/l

【0077】但し、PC：炭酸プロピレン

DEC：ジエチルカーボネート

DMC：ジメチルカーボネート

DAcE：ジ酢酸エチレングリコール

γ -VL： γ -バレロラクトン

γ -CapL： γ -カプロラクトン

γ -BL： γ -ブチロラクトン

* 比較例1～比較例6

電解液として、表3に示すように所定の組成と異なる非水溶媒にLiBF₄が1mol/lなる濃度で溶解されたものを用いること以外は実施例1と同様にして非水電

20 解液二次電池を作製した。

【0078】

* 【表3】

	非水溶媒	電解質
比較例1	PC50容量%, DEC50容量%	LiBF ₄ 1mol/l
比較例2	PC50容量%, DMC50容量%	LiBF ₄ 1mol/l
比較例3	PC50容量%, DAcE50容量%	LiBF ₄ 1mol/l
比較例4	γ -VL50容量%, DAcE50容量%	LiBF ₄ 1mol/l
比較例5	PC50容量%, γ -VL30容量%, EB20容量%	LiBF ₄ 1mol/l
比較例6	PC50容量%, γ -VL30容量%, TAcG20容量%	LiBF ₄ 1mol/l

【0079】但し、PC：炭酸プロピレン

DEC：ジエチルカーボネート

DMC：ジメチルカーボネート

DAcE：ジ酢酸エチレングリコール

γ -VL： γ -バレロラクトン

EB：酢酸エチル

TAcG：トリアセチルグリセリン

実施例20、実施例21

電解液として、表4に示す組成の非水溶媒にLiPF₆が1mol/lなる濃度で溶解されたものを用いること

以外は実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0080】比較例7

電解液として、表4に示すように所定の組成と異なる非水溶媒にLiPF₆が1mol/lなる濃度で溶解されたものを用いること以外は実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0081】

【表4】

	非水溶媒	電解質
実施例20	PC30容量%, DEC50容量%, DAcE20容量%	LiPF ₆ 1mol/l
実施例21	PC50容量%, γ -CapL30容量%, DAcE20容量%	LiPF ₆ 1mol/l
比較例7	PC50容量%, DEC50容量%	LiPF ₆ 1mol/l

【0082】但し、PC：炭酸プロピレン

DEC：ジエチルカーボネート

DAcE：ジ酢酸エチレングリコール

γ -CapL： γ -カプロラクトン

<高温条件下での保存特性、容量維持率の検討>以上のよう
にして作製された非水電解液二次電池について、室温下、
充電電流1A、上限電圧4.2Vなる条件で充電を2.5時間行い、
次に抵抗6 Ω 、終止電圧2.5Vなる条件で放電を行うとい
った充放電サイクルを10回繰り返した後、さらに充電を1
回行い、この11回目の充*20

*電状態の電池を、温度85℃下に4週間放置した。そして、
放置後、再び上述の充放電サイクルを行い、放電容量を測定
した。放置前の放電容量（11サイクル目の放電容量）及び放
置後の残存容量（12サイクル目の放電容量）、回復容量（13
サイクル目の放電容量）を表5～表9に示す。また、保存日数
と容量保持率の関係を図2～図5に示す。

【0083】

【表5】

	放置前			温度85℃4週間保存後			
	電圧 (V)	内部抵抗 ($m\Omega$)	放電容量 (mAh)	電圧 (V)	内部抵抗 ($m\Omega$)	残存容量 (mAh)	回復容量 (mAh)
実施例1	4.199	62	1020	4.057	85	375	600
	4.196	61	1015	4.069	86	390	595
実施例2	4.198	65	990	4.062	94	360	545
	4.198	66	990	4.063	92	350	540
実施例3	4.199	66	1010	4.051	93	290	510
	4.197	67	1005	4.050	95	300	505
実施例4	4.193	74	945	4.044	83	230	345
	4.195	74	940	4.040	86	225	350
実施例5	4.197	79	1120	4.045	113	345	450
	4.196	80	1130	4.043	115	355	455
実施例6	4.197	78	1100	4.041	109	310	400
	4.196	79	1105	4.040	115	315	395

【0084】

【表6】

	放置前			温度 8 5℃ 4 週間保存後			
	電圧 (V)	内部抵抗 (mΩ)	放電容量 (mAh)	電圧 (V)	内部抵抗 (mΩ)	残存容量 (mAh)	回復容量 (mAh)
実施例 7	4.198	81	1090	4.039	113	330	440
	4.195	79	1095	4.035	111	320	435
実施例 8	4.197	78	1100	4.051	121	300	400
	4.197	80	1100	4.050	119	290	395
実施例 9	4.198	78	1100	4.021	119	310	400
	4.197	76	1100	4.031	121	320	405
実施例 10	4.195	79	1090	4.014	118	305	420
	4.195	81	1090	4.020	117	320	415
実施例 11	4.193	83	1080	4.036	115	290	390
	4.194	84	1080	4.040	119	280	385
実施例 12	4.196	55	1005	4.015	92	360	590
	4.195	56	1000	4.016	93	370	585

【0085】

* * 【表 7】

	放置前			温度 8 5℃ 4 週間保存後			
	電圧 (V)	内部抵抗 (mΩ)	放電容量 (mAh)	電圧 (V)	内部抵抗 (mΩ)	残存容量 (mAh)	回復容量 (mAh)
実施例 13	4.199	57	980	4.057	88	270	405
	4.196	59	980	4.069	88	265	410
実施例 14	4.198	58	955	4.079	82	240	455
	4.196	58	955	4.076	83	230	450
実施例 15	4.199	55	990	4.051	83	270	400
	4.197	56	985	4.050	82	260	410
実施例 16	4.198	60	1010	4.079	87	335	575
	4.196	60	1005	4.076	86	330	570
実施例 17	4.193	63	920	4.036	86	145	325
	4.196	64	925	4.040	82	135	330
実施例 18	4.198	62	950	4.062	86	250	430
	4.198	63	945	4.063	88	230	440
実施例 19	4.193	69	1020	4.002	89	215	355
	4.195	69	1010	4.008	89	220	350

【0086】

※ ※ 【表 8】

	放置前			温度 8 5℃ 4 週間保存後			
	電圧 (V)	内部抵抗 (mΩ)	放電容量 (mAh)	電圧 (V)	内部抵抗 (mΩ)	残存容量 (mAh)	回復容量 (mAh)
比較例 1	4.198	66	942	4.001	91	210	300
	4.199	66	935	4.041	101	240	315
比較例 2	4.195	86	1080	4.012	123	260	350
	4.195	85	1080	4.016	128	270	360
比較例 3	4.196	71	950	4.014	103	150	270
	4.197	70	940	4.011	105	165	255
比較例 4	4.196	65	990	3.981	95	150	205
	4.195	67	990	3.975	96	150	200
比較例 5	4.198	61	970	3.954	291	33	49
	4.198	66	965	3.953	291	35	50
比較例 6	4.188	86	970	3.650	180	65	150
	4.188	88	965	3.750	166	60	140

【0087】

50 【表 9】

	放置前			温度 85℃ 4週間保存後			
	電圧 (V)	内部抵抗 (mΩ)	放電容量 (mAh)	電圧 (V)	内部抵抗 (mΩ)	残存容量 (mAh)	回復容量 (mAh)
実施例20	4.193	74	990	4.044	85	195	490
	4.195	74	990	4.040	87	180	495
実施例21	4.193	63	1010	4.036	81	310	610
	4.196	64	1005	4.040	83	315	610
比較例 7	4.198	46	1090	3.754	291	10	50
	4.198	46	1090	3.663	298	15	49

【0088】表5～表8及び図2～図4は電解質としてLiBF₄を用いた電池の測定結果を示すものである。

【0089】この測定結果を見てわかるように、非水溶媒として環状カーボネートとジアルキルエステル化合物及び鎖状カーボネートの混合溶媒を用いた実施例1～実施例11の電池、環状カーボネートとジアルキルエステル化合物及びアルキル置換環状エステル化合物の混合溶媒を用いた実施例12～実施例18の電池、非水溶媒として環状カーボネートとジアルキルエステル化合物及びアルキルエステル化合物の混合溶媒を用いた実施例19

20

の電池は、環状カーボネートと鎖状カーボネートのみよりなる混合溶媒を用いた比較例1、比較例2の電池、環状カーボネートとジアルキルエステル化合物のみよりなる混合溶媒を用いた比較例3の電池、ジアルキルエステル化合物とアルキル置換環状エステル化合物のみよりなる混合溶媒を用いた比較例4の電池に比べて放置後の残存容量、容量保持率が大きな値になっている。この差は、電解質としてLiBF₄を用いた場合よりも顕著である。

【0094】このことから、電解質としてLiBF₄を用いる場合に限らずLiPF₆を用いる場合にも同様に、環状カーボネートとジアルキルエステル化合物及び、鎖状カーボネート、アルキル置換環状エステル化合物又はアルキルエステル化合物から選ばれる少なくとも一種の3種類の化合物を混合した混合溶媒を非水溶媒に用いることは、電池の高温条件下における保存特性、容量保持率を改善する上で極めて有効であることがわかる。

【0090】このことから、環状カーボネートとジアルキルエステル化合物及び、鎖状カーボネート、アルキル置換環状エステル化合物又はアルキルエステル化合物から選ばれる少なくとも一種の3種類の化合物を混合した混合溶媒を非水溶媒に用いることは、電池の高温条件下における保存特性、容量保持率を改善する上で有効であることがわかる。

30

【0095】＜重負荷放電性能の検討＞上述の検討に用いたのとは別の電池について、上述と同様の条件で充放電サイクルを10回と、さらに充電を1回行った。その後、各種放電電流で下限電圧2.5Vまで放電させ、放電容量を測定した。放電電流は0.1A、0.5A、1.0A、2.0Aである。放電電流と放電容量の関係を図6、図7に示す。

【0091】また、実施例1～実施例19の測定結果と比較例5、比較例6の測定結果を比較すると、比較例5の電池では環状カーボネートとアルキルエステル化合物及びアルキル置換環状エステル化合物の3種類の化合物で非水溶媒を構成し、比較例6の電池では環状カーボネートとトリアルキルエステル化合物及びアルキル置換環状エステル化合物の3種類の化合物で非水溶媒を構成しているが、いずれの電池も保存後の残存容量、容量保持率が小さい。

40

【0096】図6、図7からわかるように、非水溶媒として所定の3種類の化合物よりなる混合溶媒を用いた実施例の電池は、比較例に比べて放電電流に依存した放電容量の低下が小さい。特に、PCとDMC及びDAcEの混合溶媒を用いた実施例5～実施例11の電池は、放電電流を2.0Aまで上昇させても800mAh以上の大きな放電容量が得られる。

【0092】このことから、環状カーボネート及び、鎖状カーボネート、アルキル置換環状エステル化合物又はアルキルエステル化合物から選ばれる少なくとも一種と組み合わせるエステル化合物としては、2つのアルキル基を有するジアルキルエステルが適当であることがわかる。

【0093】一方、電解質としてLiPF₆を用いた電

50

【0097】このことから、環状カーボネートとジアルキルエステル化合物及び、鎖状カーボネート、アルキル置換環状エステル化合物又はアルキルエステル化合物から選ばれる少なくとも一種の3種類の化合物を混合した混合溶媒を非水溶媒に用いると、高温条件下における保存特性、容量保持率が向上するとともに重負荷放電性能も改善されることがわかった。さらに、重負荷放電性能

の改善には、PCとDMC及びDAcEの混合溶媒が最適であることがわかった。

【0098】＜サイクル特性の検討＞上述の検討に用いたのとは別の電池について、室温下、充電電流1A、上限電圧4.2Vなる条件で充電を2.5時間行い、次に抵抗6Ω、終止電圧2.5Vなる条件で放電を行うといった充放電サイクルを繰り返し行い、サイクル数と放電容量の関係を調べた。サイクル数と放電容量の関係を図8～図12に示す。

【0099】図8～図12からわかるように、所定の3種類の化合物よりなる非水溶媒を用いた実施例1～実施例21の電池は、いずれもサイクル数の進行に伴った容量低下が小さく、十分実用的なサイクル特性が得られる。

【0100】このことから、環状カーボネートとジアル*

* キルエステル及び、鎖状カーボネート、アルキル置換環状エステル又はアルキルエステル化合物から選ばれる少なくとも一種の混合溶媒を電池の非水溶媒を用いることは、サイクル特性を劣化させることなく、高温条件下での保存特性、容量保持率および重負荷放電性能を改善することができ、電池の性能をトータルに改善する上で極めて優れた手法であると言える。

【0101】＜非水溶媒の混合比の検討＞非水溶媒のうちPCとDMC及びDAcEの混合溶媒（PC-DMC-DAcE系溶媒）と、PCとDEC及びDAcEの混合溶媒（PC-DMC-DAcE系溶媒）の混合比を表10に示すように各種変化させ、これら混合溶媒を用いて非水電解液二次電池を作製した。

【0102】

【表10】

	非水溶媒	電解質
実験例1	PC40容量%, DEC20容量%, DAcE40容量%	LiBF ₄ 1mol/l
実験例2	PC50容量%, DMC10容量%, DAcE40容量%	LiBF ₄ 1mol/l
実験例3	PC30容量%, DMC30容量%, DAcE40容量%	LiBF ₄ 1mol/l
実験例4	PC30容量%, DMC50容量%, DAcE20容量%	LiBF ₄ 1mol/l
実験例5	PC70容量%, DMC20容量%, DAcE10容量%	LiBF ₄ 1mol/l
実験例6	PC60容量%, DMC10容量%, DAcE30容量%	LiBF ₄ 1mol/l

【0103】そして、作製された非水電解液二次電池について、同様にして高温条件下での保存特性、容量保持率、重負荷放電性能及びサイクル特性を調べた。高温条件下で放置前の放電容量及び放置後の残留容量、回復容量を表11に、保存日数と放電容量の関係を図13、図14※

※ 4に示す。また、放電電流と放電容量の関係を図15に、サイクル数と放電容量の関係を図16、図17に示す。

【0104】

【表11】

	放置前			温度85℃4週間保存後			
	電圧(V)	内部抵抗(mΩ)	放電容量(mAh)	電圧(V)	内部抵抗(mΩ)	残存容量(mAh)	回復容量(mAh)
実験例1	4.198	65	1000	4.001	212	95	205
	4.199	64	995	4.041	117	100	200
実験例2	4.195	80	1060	4.012	130	365	410
	4.196	78	1060	4.013	121	360	415
実験例3	4.195	83	1070	4.025	115	335	435
	4.195	84	1070	4.006	125	340	440
実験例4	4.196	86	1070	4.010	129	210	320
	4.194	85	1070	4.009	130	225	325
実験例5	4.195	83	1080	4.000	132	210	325
	4.193	82	1070	4.001	127	200	320
実験例6	4.195	83	1080	4.010	130	300	390
	4.194	85	1080	4.008	127	290	385

【0105】図13～図17と上述の実施例系のデータを比較すると、高温条件下での保存特性、容量維持率及び重負荷放電性能、サイクル特性は、非水溶媒の混合比

によって異なることがわかる。

【0106】そして、PC-DEC-DAcE系溶媒、PC-DMC-DAcE系溶媒のいずれの場合にも、環

状カーボネート（PC）が30～60容量%，ジアルキルエステル（DAcE）が10～30容量%，その他の溶媒（DEC又はDMC）が20～40容量%の範囲を外れると、良好な特性が得難くなることがわかった。

【0107】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明の非水電解液二次電池では、非水溶媒として環状カーボネートとジアルキルエステル化合物及び、鎖状カーボネート、アルキル置換環状エステル化合物又はアルキルエステル化合物より選ばれる少なくとも一種を混合してなる混合溶媒を用いるので、高温条件下での保存特性、容量保持率及び重負荷放電性能に優れ、使用温度、保存温度を問わず、高エネルギー密度、長サイクル寿命を維持することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用した非水電解液二次電池の構成を示す縦断面図である。

【図2】電解質としてLiBF₄を用いた電池の温度85℃下での保存日数と容量保持率の関係を示す特性図である。

【図3】電解質としてLiBF₄を用いた電池の温度85℃下での保存日数と容量保持率の関係を示す特性図である。

【図4】電解質としてLiBF₄を用いた電池の温度85℃下での保存日数と容量保持率の関係を示す特性図である。

【図5】電解質としてLiPF₆を用いた電池の温度85℃下での保存日数と容量保持率の関係を示す特性図である。

【図6】電解質としてLiBF₄を用いた電池の放電電流と放電容量の関係を示す特性図である。

【図7】電解質としてLiBF₄を用いた電池の放電電流と放電容量の関係を示す特性図である。

【図8】電解質としてLiBF₄を用いた電池のサイクル数と放電容量の関係を示す特性図である。

【図9】電解質としてLiBF₄を用いた電池のサイク *

* ル数と放電容量の関係を示す特性図である。

【図10】電解質としてLiBF₄を用いた電池のサイクル数と放電容量の関係を示す特性図である。

【図11】電解質としてLiBF₄を用いた電池のサイクル数と放電容量の関係を示す特性図である。

【図12】電解質としてLiPF₆を用いた電池のサイクル数と放電容量の関係を示す特性図である。

【図13】PC+DAcE+DMC系溶媒を用いた電池において、溶媒の混合比を適正範囲から外した場合の保存日数と放電容量の関係を示す特性図である。

【図14】PC+DAcE+DMC系溶媒を用いた電池において、溶媒の混合比を適正範囲から外した場合の保存日数と放電容量の関係を示す特性図である。

【図15】PC+DAcE+DMC系溶媒を用いた電池において、溶媒の混合比を適正範囲から外した場合の放電電流と放電容量の関係を示す特性図である。

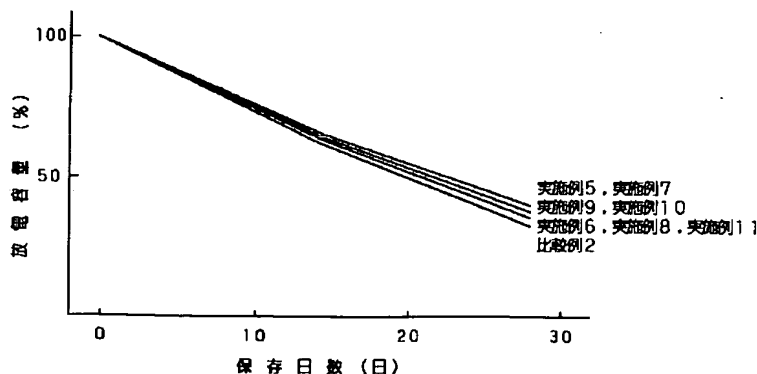
【図16】PC+DAcE+DMC系溶媒を用いた電池において、溶媒の混合比を適正範囲から外した場合のサイクル数と放電容量の関係を示す特性図である。

【図17】PC+DAcE+DMC系溶媒を用いた電池において、溶媒の混合比を適正範囲から外した場合のサイクル数と放電容量の関係を示す特性図である。

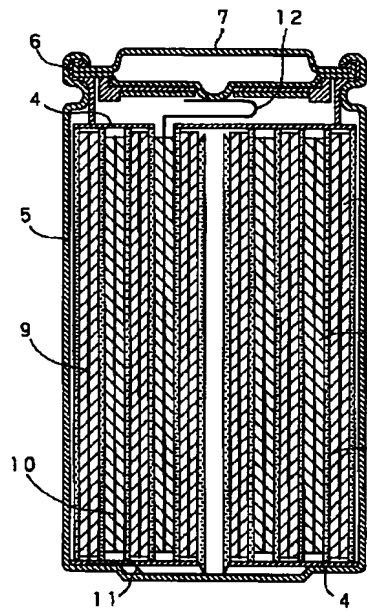
【符号の説明】

- 1 負極
- 2 正極
- 3 セパレータ
- 4 絶縁板
- 5 電池缶
- 6 封口ガasket
- 7 電池蓋
- 8 安全弁装置
- 9 負極集電体
- 10 正極集電体
- 11 負極リード
- 12 正極リード

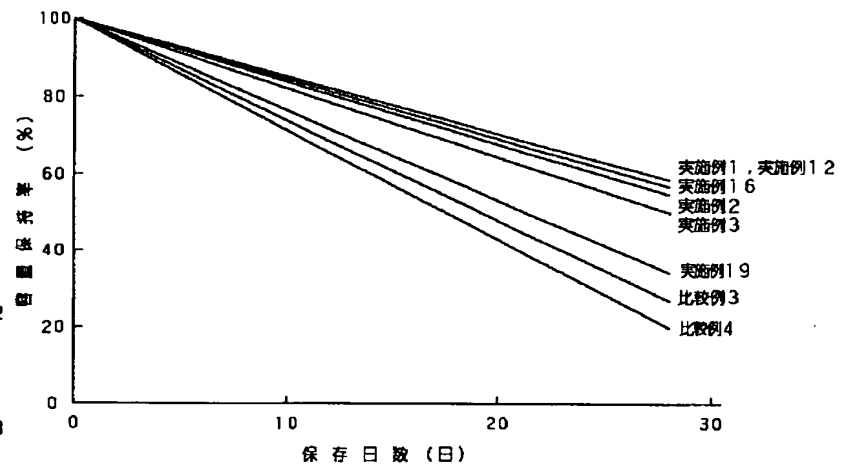
【図4】



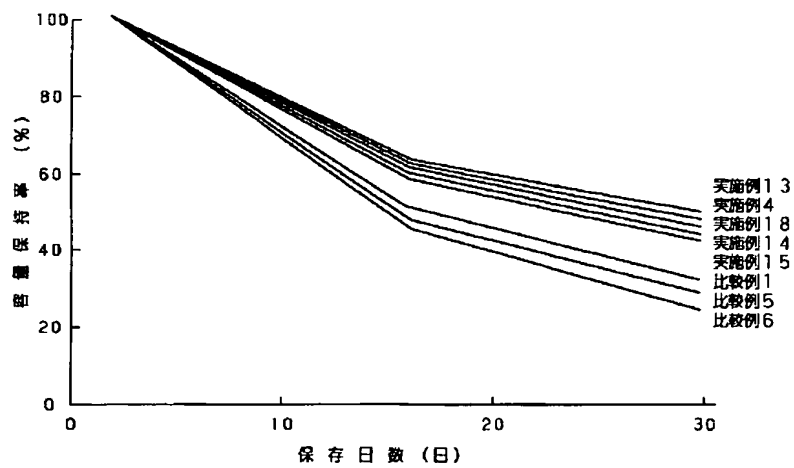
【図1】



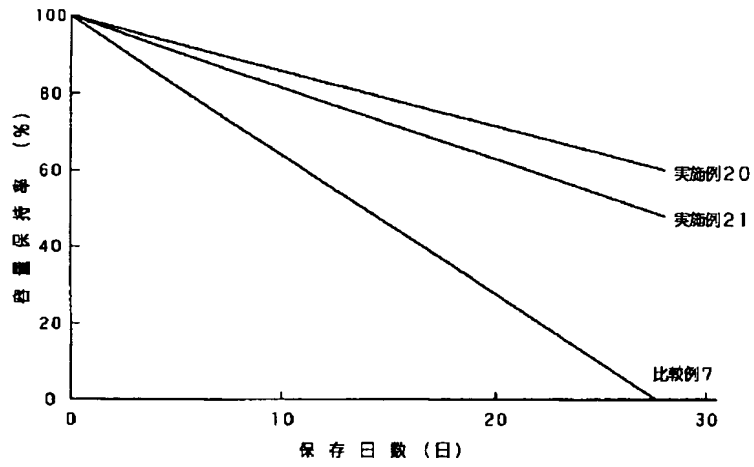
【図2】



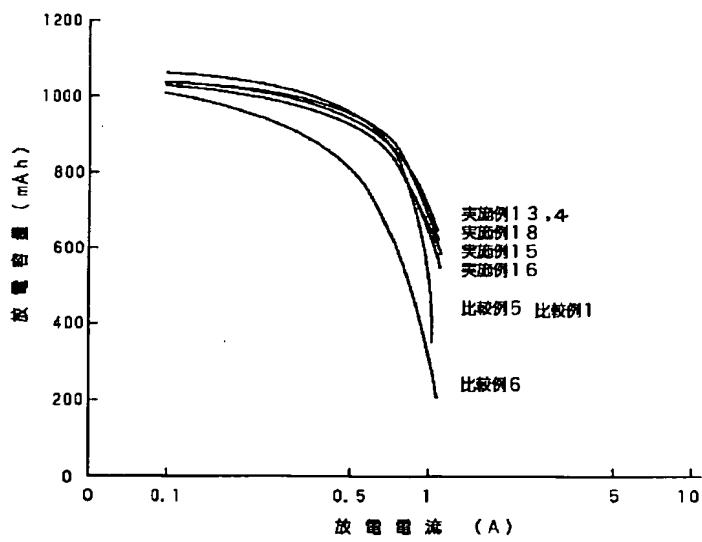
【図3】



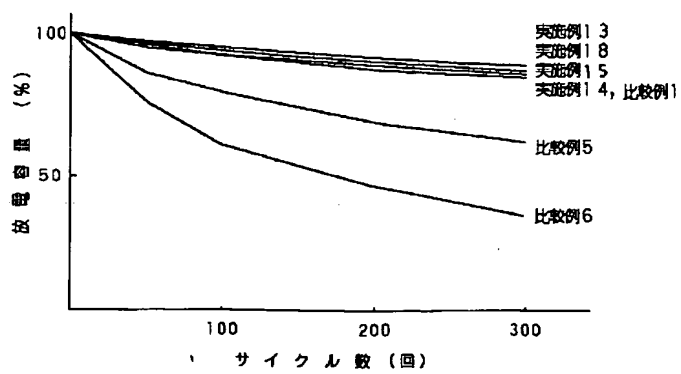
【図5】



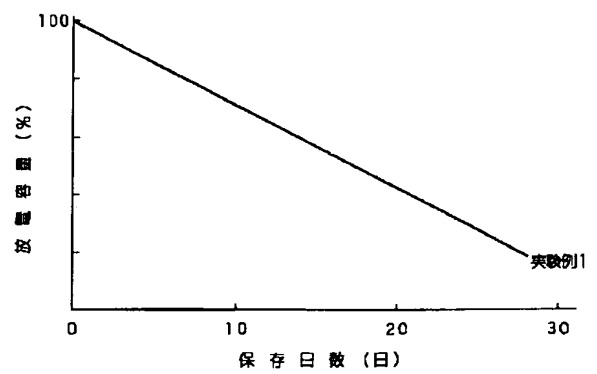
【図6】



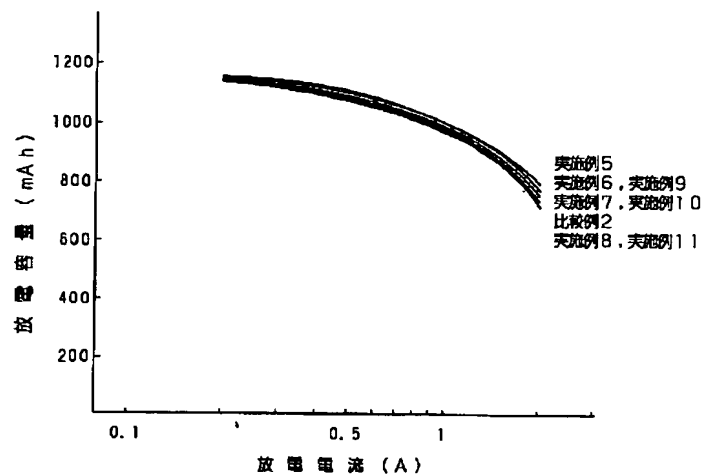
【図10】



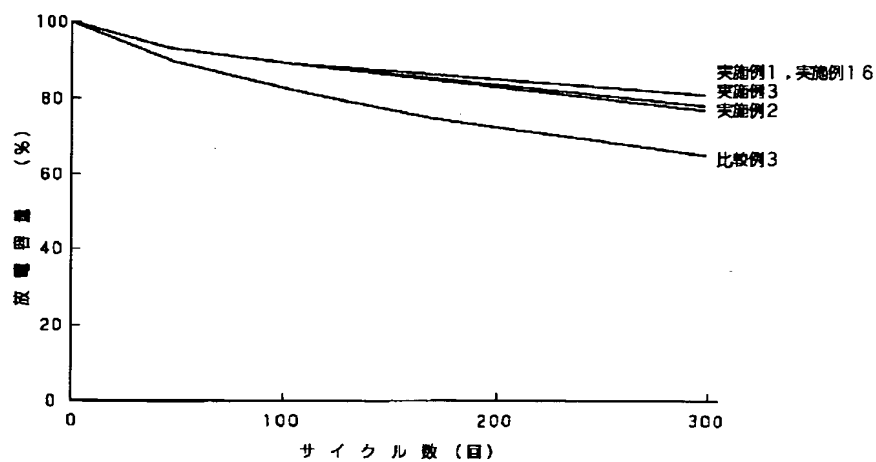
【図13】



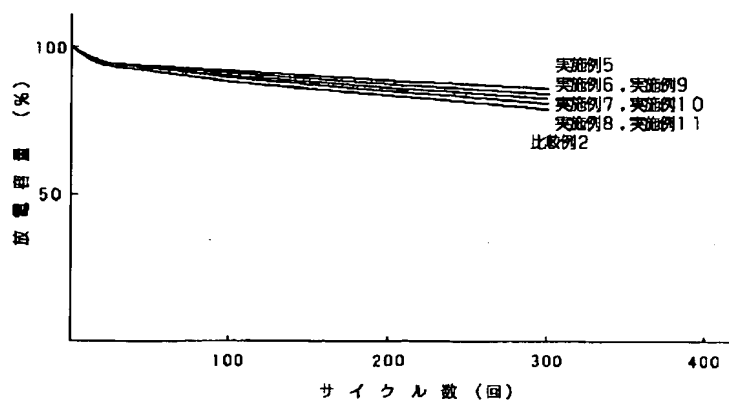
【図 7】



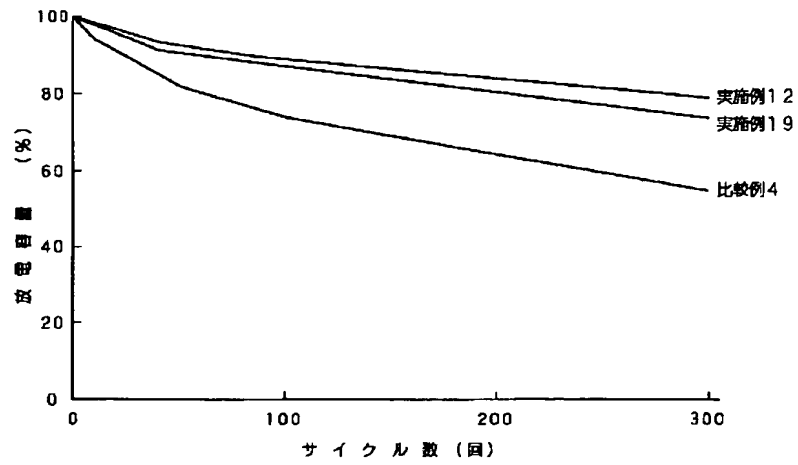
【図 8】



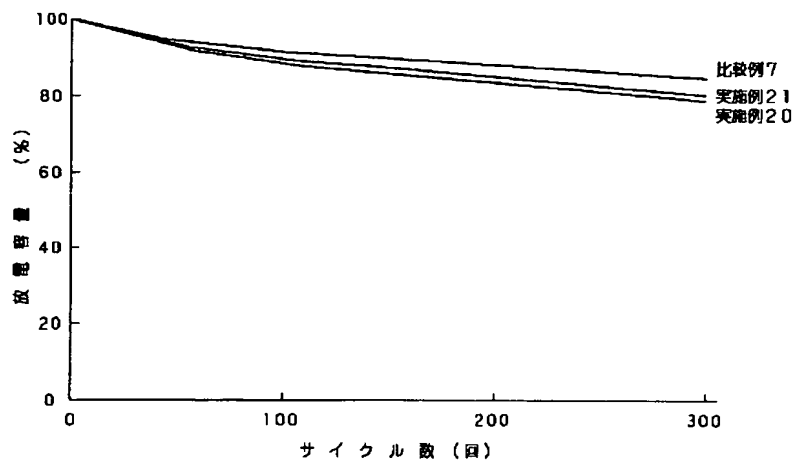
【図 11】



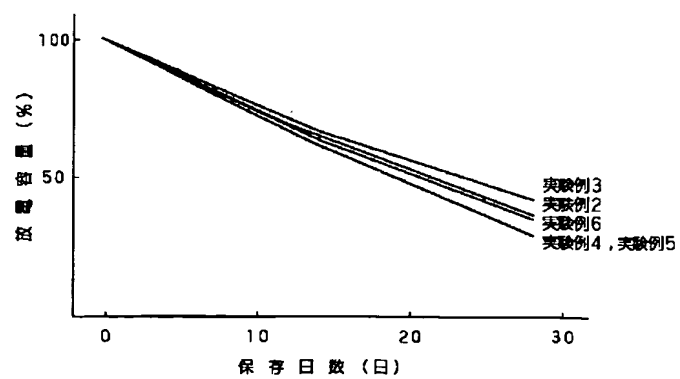
【図9】



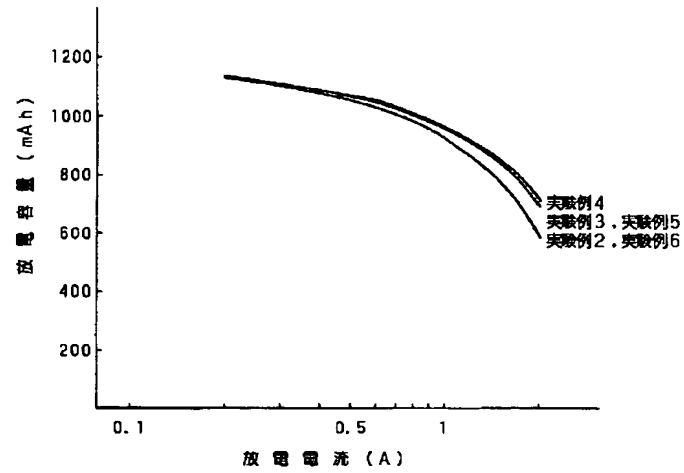
【図12】



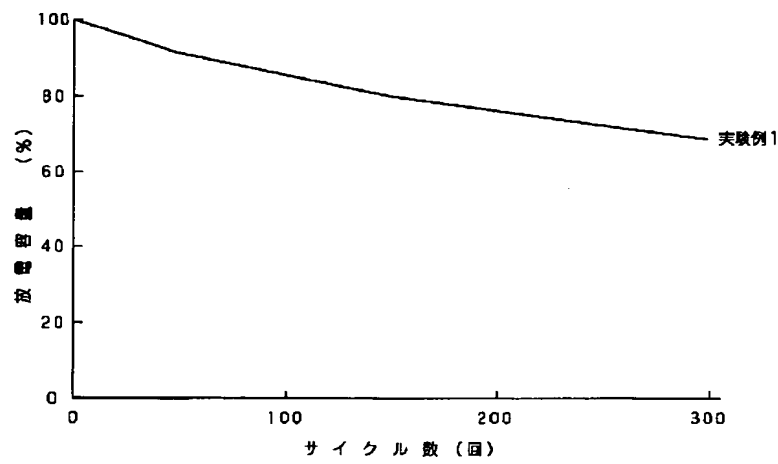
【図14】



【図15】



【図16】



【図17】

